

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РАСТВОРАХ УРАНИЛПЕРХЛОРОТА В АЦЕТОНЕ

Д. С. Умрейко, А. П. Зажогин, А. И. Комяк

Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: zajogin\_an@mail.ru

В работе [1] было показано, что модельные жидкие радиоактивные органические отходы (ЖРОО), содержащие кетонные растворители (ацетон) и уранил могут, при оптическом облучении в области 400–420 нм, переведены в желеобразные, содержащие продукты поликонденсации кетонов и уран в различных валентных состояниях. Ионы уранила могут служить на свету либо окислителями, либо сенситизаторами реакции окисления другими окислителями, в частности молекулярным кислородом (автоокисление). В связи с наложением этих двух явлений результаты фотохимических исследований в случае наличия доступа воздуха к системе могут быть разнообразными.

Для исследования влияния кислорода воздуха и физико-химических свойств растворов на процессы фотохимического образования комплексов урана нами были использованы спектры электронного поглощения. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы уранилперхлората в ацетоне с добавлением нитрата кальция (2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (2М) в ацетоне).

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»).

Облучение проводилось в герметичных кюветах с доступом воздуха (в) и без доступа (г). Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис. 1.

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пятивалентного урана и их координационного окружения. Видно, что в системах с доступом кислорода воздуха при облучении в области 625–650 нм появляются новые полосы, принадлежащие комплексам четырех и пятивалентного урана, а около 900 нм обнаруживается поглощение комплексов трехвалентного урана.

В системах без доступа воздуха слабая полоса 625 нм при облучении в течение 60 мин появляется на фоне сильного увеличения поглощения продуктами поликонденсации ацетона. В дальнейшем (90 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, он практически не наблюдается.

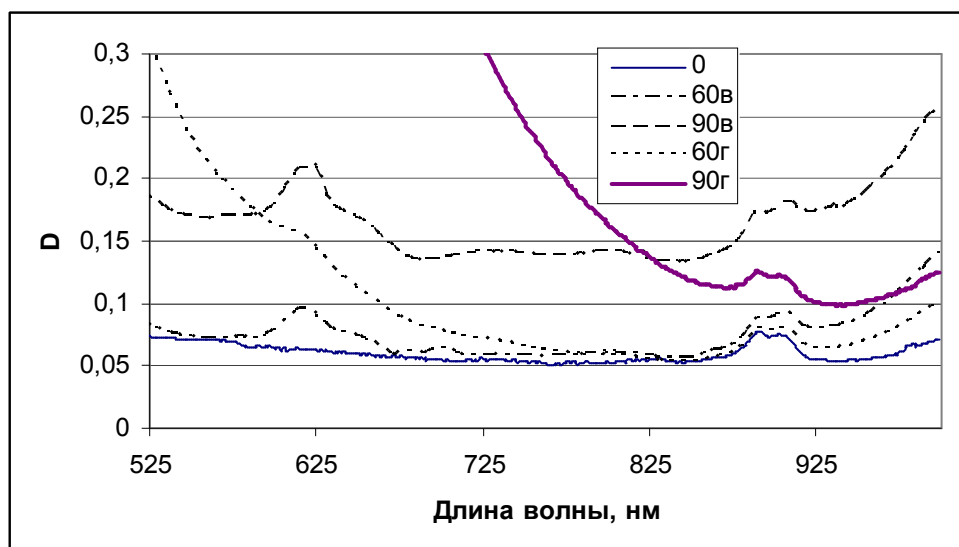


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов урана переменной валентности в различных растворах: 60в и 90в – с доступом воздуха; 60г и 90г – без доступа воздуха (время облучения в мин)

Результаты настоящих исследований можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью реакций ионов уранила с органическими соединениями на свету является очевидное сочетание процесса прямого фотохимического окисления органических соединений ионами уранила с сенсibilизированным разложением органического соединения при котором ионы  $U(VI)$  остаются без изменений [2, 3]. Можно предположить, что в реакциях такого типа возбужденные светом ионы уранила окисляют одну часть органической молекулы, а затем снова окисляются другой ее частью до  $U(VI)$ . Таким образом, ионы уранила выступают как катализаторы дисмутации, активируемой светом. Реакции обоих типов могут иметь место в отсутствие кислорода. В присутствии же последнего становится возможной реакция третьего типа – сенсibilизированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление  $U(VI)$  до  $U(V)$  и  $U(IV)$ .

В заключение отметим, что введение дополнительно к основному электролиту небольших содержаний электролитов иной природы, по-видимому, позволит влиять на изменение фотохимических свойств системы более тонким смещением равновесия в нужном направлении, что, в свою очередь, может отразиться на расширении возможностей утилизации ЖРОО.

1. Зажогин А. П., Зажогин А. А., Комяк А. И., Умрейко Д. С. // Журн. прикл. спектр. 2007. Т. 74, № 5. С. 565–568.
2. Бучаченко А. Л., Худяков И. В. / Усп. хим. 1991. Т. 60, № 6. С. 1105–1127.
3. Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат. 1968. С. 218–316.